

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 6 月 19 日 (19.06.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/050181 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 21/00, C08K 3/04, 7/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 豊澤 真一 (TOYO-SAWA, Shinichi) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市 小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP). 町田 邦郎 (MACHIDA, Kunio) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市 小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09522
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 17 日 (17.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-279983 2001 年 9 月 14 日 (14.09.2001) JP
特願2001-279984 2001 年 9 月 14 日 (14.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 弾性体組成物

(57) Abstract: An elastomer composition which comprises an elastic material and a filling component, wherein the filling component comprises carbon fibers having a length of 0.1 to 50 μ m and a diameter of 0.002 to 0.5 μ m and a carbon black. As such carbon fibers, suitable use is made of hollow fibers having a length of 0.1 to 30 μ m and a diameter of 2 to 60 nm, i.e., the so-called carbon nanotubes, and fibers being prepared by the vapor phase growth method and having a length of 1 to 50 μ m and a diameter of 0.05 to 0.5 μ m, i.e., the so-called vapor grown carbon fibers. Such carbon fibers are preferably compounded in an amount of 0.001 to 20 vol % relative to the whole elastomer composition. The elastomer composition exhibits good thermal conductivity, electric conductivity, heat resistance, mechanical characteristics, and the like and also is excellent in formability such as compoundability.

(57) 要約:

熱伝導性、電気伝導性、熱抵抗、力学特性等が良好で、かつ、混練り性などの成型性にも優れた弾性体組成物である。弾性材料と充填材とを含み、充填材として少なくとも、長さ 0.1 ~ 50 μ m、直径 0.002 ~ 0.5 μ m の炭素繊維とカーボンブラックが配合されている。かかる炭素繊維としては、長さ 0.1 ~ 30 μ m、直径 2 ~ 60 nm の中空繊維、いわゆるカーボンナノチューブや、長さ 1 ~ 50 μ m、直径 0.05 ~ 0.5 μ m の気相成長法で製造された繊維、いわゆる気相成長炭素繊維を好適に用いることができる。炭素繊維の好適配合量は、弾性体組成物全体の 0.001 ~ 20 体積% である。

WO 03/050181 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

弾性体組成物

技術分野

本発明は弾性体組成物（以下、単に「組成物」とも称する）に関し、詳しくは、熱伝導性、電気伝導性、力学特性等が良好で、かつ、混練り性などの成型性にも優れた弾性体組成物に関する。

背景技術

電気電子部品、タイヤ、ベルト等の各種製品には、その特性に応じて、天然ゴムや各種熱硬化性合成ゴム、熱可塑性エラストマー等の弾性材料を基材とした種々の熱可塑性エラストマー組成物が使用されている。かかる製品の性能や機能は、基材としての弾性材料自体の特性と同様に、種々配合される充填材等の副資材や加硫条件などによっても大きく影響を受ける。

例えば、弾性材料のうち天然ゴムや各種熱硬化性合成ゴムの補強効果を得るための充填材としてはカーボンブラックやシリカが広く知られており、熱伝導性を高めるためにはアルミナや窒化ホウ素等を、また、電気伝導性を付与するためには銅やニッケルのような金属粉や導電性カーボンを、夫々配合する等の手法が取られている。

また、熱可塑性エラストマーは、加硫ゴムに近い力学物性を有するものからゲルのような軟らかい物性のものまで多くの種類が知られており、幅広い物性を発揮し得る材料として様々な用途に展開されている。かかる熱可塑性エラストマーを特定の機能が求められる用途に用いようとする場合にも、目的の機能を奏する各種充填材を添加することにより、要求性能とエラストマーとしての特性との両立が図られる。

しかしながら、従来知られている充填材においては、高い特性向上効果を得るためには配合量を増大するしかなく、結果として、充填材の弾性材料中での均一な分散を得ることができずに性能にバラツキが出たり、粘度の上昇や物性の低下

が大きくなって成型性が悪化する、得られた弾性体組成物の力学物性が低下して実用に供し得なくなるなどの欠点を発現する虞があった。

そこで本発明の目的は、比較的少量を添加するだけで高い特性向上効果を発現し、かつ、力学物性などの他の性能に悪影響を及ぼさない充填材を使用することにより、バランスのとれた諸物性を有する弾性体組成物を生産性良く提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の形状を有する炭素原子からなる構造体を充填材として用いることにより、少量を添加するだけで得られる弾性体組成物の熱伝導性や力学特性が大きく改善され、他の物性に悪影響を与えることなく十分な効果の発現が得られることを見出して、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の弾性体組成物は、弾性材料と充填材とを含んでなり、該充填材として少なくとも、長さ $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、直径 $0.002 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の炭素繊維とカーボンブラックが配合されていることを特徴とするものである。

本発明における前記炭素繊維の配合量は、好適には、弾性体組成物全体の $0.001 \sim 20$ 体積％である。また、カーボンブラックの配合量は好適には弾性体組成物全体の $1 \sim 40$ 体積％である。

また、前記弾性材料は、加硫可能なゴムを含むことができ、この場合、好適には、JIS A硬度が $30 \sim 90$ である。

さらに、前記炭素繊維としては、長さ $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、直径 $2 \sim 60 \text{nm}$ の中空繊維や、気相成長法で製造されてなる、長さ $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、直径 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の繊維を好適に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

本発明の弾性体組成物は、弾性材料を基材とし、充填材として特定の構造を持つ炭素繊維を配合してなる。充填材として特定の構造を持つ炭素繊維を用いたこ

とにより、少量を添加するだけで熱伝導性や力学特性等の改良効果を十分に得ることができ、従来の充填材を用いた場合に生じやすい、多量の添加に伴う他特性や成型加工性の悪化のような不都合を招くことがない。

本発明で用いられる弾性材料としては、熱硬化性ゴム（以下「ゴム材料」ということがある）を少なくとも一種含むことが好ましいが、熱可塑性エラストマーも含んでもよい。

ゴム材料としては、天然ゴム、汎用合成ゴム、例えば、乳化重合スチレンーブタジエンゴム、溶液重合スチレンーブタジエンゴム、高シスー1，4ポリブタジエンゴム、低シスー1，4ポリブタジエンゴム、高シスー1，4ポリイソプレンゴム等、ジエン系特殊ゴム、例えば、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレンゴム等、オレフィン系特殊ゴム、例えば、エチレンープロピレンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレン等、その他特殊ゴム、例えば、ヒドリンゴム、フッ素ゴム、多硫化ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム等を挙げることができる。コストと性能とのバランスから、好ましくは、天然ゴムまたは汎用合成ゴムである。

本発明に係るゴム材料の架橋方法としては、イオウ、過酸化物、金属酸化物等を添加して加熱により架橋させる方法や、光重合開始剤を添加して光照射により架橋させる方法、電子線や放射線を照射して架橋させる方法等が挙げられる。

また、熱可塑性エラストマーは、常温でエラストマーの性質を示し、高温では外力により塑性変形して射出成形が可能となる材料であり、例えば、スチレン系、オレフィン系、ウレタン系、エステル系、アミド系、フッ素系等のブロック重合体、グラフト重合体、アイオノマー等や、ステレオブロックポリプロピレンや1，2ーポリブタジエンなど適度な結晶化度を持つ高分子等を挙げることができる。本発明においては、かかる各種熱可塑性エラストマーのうち、用途に応じた物性のものを適宜用いることができ、特に制限はない。

本発明において充填材として用いる炭素繊維は、長さ0.1～50 μ m、直径0.002～0.5 μ mの範囲内のものであることが好ましく、構造は、中空であっても中実であっても良い。このような炭素繊維としては、いわゆるカーボンナノチューブや、気相成長法で製造されるいわゆる気相成長炭素繊維などを好ま

しく用いることができる。

カーボンナノチューブ（CNT）とは、直径数nm～数十nm程度の炭素原子からなる中空状の構造体であり、通常のカーボンファイバー（CF）（平均直径 $5\mu\text{m}$ ～、長さ $100\mu\text{m}$ 程度）の 10^{-3} 倍のオーダーの、ごく微細なチューブ状構造を有する。カーボンナノチューブはアスペクト比が $10^1\sim 10^3$ のオーダーであるために引っ張り強度が例えば 45GPa 程度と極めて高く、また、円筒を構成する六員環の繰り返し構造の現れ方によって金属的な特性と半導体的な特性とのいずれかの電気特性を有し、例えば電流密度が $1\text{GA}/\text{cm}^2$ 程度と超伝導体の $10\text{MA}/\text{cm}^2$ と比べても遥かに高い値を有するなど、機械的にも電氣的にも優れた特性を備えていると言われている。

使用するカーボンナノチューブとしては、長さが $0.1\sim 30\mu\text{m}$ 、特には $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内のものが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ よりも短いと小さすぎて本発明に係る特性向上効果を発揮しにくくなり、また、 $30\mu\text{m}$ を超えると、カーボンナノチューブ同士のからまりが強くなるなどのために組成物中での有効な分散を得ることが容易でなくなり、いずれも好ましくない。また、直径は $2\sim 60\text{nm}$ 、特には $2.5\sim 50\text{nm}$ の範囲が好ましい。直径が 2nm より小さいものは有効なチューブ構造とはなりにくく、また、 60nm を超えると、長さにもよるが、アスペクト比が大きくなり、繊維状添加剤としての特徴が出にくくなるため好ましくない。本発明におけるカーボンナノチューブの好適アスペクト比は好ましくは $20\sim 2000$ 、より好ましくは $30\sim 1000$ の範囲である。

カーボンナノチューブは、プラズマCVD（化学気相成長）法、熱CVD法、表面分解法、流動気相合成法、アーク放電法などにより合成されるものが好ましく、中でも、量産性に優れた流動気相合成法により得られるものが特に好ましい。単層ナノチューブおよび多層ナノチューブのいずれでも用いることができ、単層の場合の1バンドルのチューブ数、多層の場合のチューブ層数等にも特に制限はない。本発明においては、市販品のカーボンナノチューブを適宜使用することが可能であり、例えば、米国マテリアルズテクノロジーズリサーチ社（MTR（Materials, Technologies, Research）Ltd.）製のカーボンナノチューブを用いることができる。

また、気相成長炭素繊維は通常のカーボンファイバー（CF）（平均直径 $5\ \mu\text{m}$ ～、長さ $100\ \mu\text{m}$ 程度）の $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 倍程度のオーダーの微細な繊維状構造体であるため、通常のカーボンファイバーを添加する場合よりも分散性等の問題を生じにくく、かつ、同様の性能向上効果を得ることができる利点がある。

気相成長炭素繊維としては、特に制限されず、適宜必要性能に応じた繊維径、繊維長、アスペクト比のものを用いることができるが、好適には、平均直径が $0.05 \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 、特には $0.1 \sim 0.4\ \mu\text{m}$ の範囲であり、平均長さが $1 \sim 50\ \mu\text{m}$ 、特には $5 \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲であるものを用いる。また、比表面積が $5 \sim 50\ \text{m}^2/\text{g}$ 、特には $8 \sim 30\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲であるものを用いることが好ましい。具体的には、市販品として、例えば、昭和電工（株）製の気相法炭素繊維 VGC CF（登録商標）を用いることができる。

本発明に係る上記炭素繊維の配合量は、弾性体組成物全体の $0.001 \sim 20$ 体積％、特には $0.1 \sim 15$ 体積％の範囲内とすることが好ましい。 0.001 体積％以上とすることにより、所期の性能を十分に得ることができ、また、 20 体積％以下とすることにより、所期の性能の向上効果を十分に発現させつつ、混合や成型等における作業性の低下を避けることができる。

本発明の弾性体組成物においては、上記炭素繊維と共にカーボンブラックも配合しなければならない。

カーボンブラックは、製造方法によりチャンネルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラックおよびサーマルブラックなどがあり、具体的には、例えば、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAF等を挙げることができる。本発明においては、これらのうちいずれを使用することも可能であるが、弾性体組成物の用途、配合に合わせて適宜選択して用いることが好ましい。組成物中カーボンブラックが適量配合されていると、炭素繊維のみを配合した場合に比してより高い補強効果が得られる。

本発明の弾性体組成物においては、ヤング率が $0.5 \sim 10\ \text{MPa}$ の範囲であることが好ましい。ヤング率を上記下限値以上とすることにより、クリープ性や強度といった物性の低下を抑制することができ、一方、上限値以下とすることにより、組成物の弾性を十分に維持することができる。

また、本発明の弾性体組成物の J I S A 硬度は、好ましくは 30～90 の範囲である。

また、本発明の弾性体組成物は、各種無機充填材（以下、「その他の充填材」ということがある）を適宜配合することができる。その他の充填材の配合量は、充填材全体の 60 体積％以下、特に 40 体積％以下とすることが好適である。

また、無機充填材としては、例えば、シリカを好適に用いることができる。本発明に用いるシリカとしては、特に制限はなく、従来ゴム補強用として慣用されているもの、例えば、乾式法シリカ（無水ケイ酸）、湿式法シリカ（含水ケイ酸）、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等の中から適宜選択して用いることができるが、耐破壊特性の改良効果が最も顕著である湿式法シリカが好適である。また、耐摩耗性および低燃費性を考慮すると、窒素吸着比表面積（BET）が $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあるものが好適である。ここで、かかる BET 値は、300℃で1時間乾燥後、ASTM D4820-93に準拠して測定した値である。

その他の無機充填材としては、下記一般式（I）、



（式（I）中、 M^1 は、アルミニウム、マグネシウム、チタンおよびカルシウムからなる群から選ばれる金属、これらの金属の酸化物または水酸化物、およびそれらの水和物のうちから選ばれる少なくとも一種であり、 m 、 x 、 y および z は、夫々1～5の整数、0～10の整数、2～5の整数および0～10の整数である）で表されるものが好ましく用いられる。かかる無機充填材は、さらに、カリウム、ナトリウム、鉄、マグネシウムなどの金属、フッ素などの元素および NH_4^+ などの基を含有していてもよい。

具体的には、アルミナー水和物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、ギブサイト、パイヤライト等の水酸化アルミニウム [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、水酸化マグネシウム [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]、酸化マグネシウム（ MgO ）、タルク（ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、アタパルジャイト（ $5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）、チタン白（ TiO_2 ）、チタン黒（ TiO_{2n-1} ）、酸化カルシウム（ CaO ）、水酸化カルシウム [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]、酸化アルミニウムマグネシウム（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、クレー（ Al_2

$O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、ケイ酸アルミニウム (Al_2SiO_5 、 $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ 等)、ケイ酸マグネシウム (Mg_2SiO_4 、 $MgSiO_3$ 等)、ケイ酸カルシウム ($Ca_2 \cdot SiO_4$ 等)、ケイ酸アルミニウムカルシウム ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ 等)、ケイ酸マグネシウムカルシウム ($CaMgSiO_4$)、各種ゼオライト、長石、マイカ、モンモリロナイト等を例示することができる。特には、 M' がアルミニウムであることが好ましく、アルミナ類、クレイ類であることが特に好ましい。

アルミナ類とは、上記式 (I) で表される無機充填材のうち、下記一般式 (II)、



(式 (II) 中、 n は 0 ~ 3 の整数である。)

で表されるものをいう。

クレイ類としては、クレイ ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、カオリン ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、パイロフィライト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、ベントナイト ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$)、モンモリロナイト等が挙げられる。

本発明においては、これらその他の充填材は、一種で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の弾性体組成物においては、シリカやその他の無機充填材を用いる場合には、その効果をさらに向上させるために、所望により、カップリング剤を配合することができる。このカップリング剤としては特に制限はなく、従来公知の様々なカップリング剤の中から任意のものを選択して用いることができるが、これらの中でも特にシラン系カップリング剤が好ましい。

ここで、シラン系カップリング剤の例としては、一般式 $(RO)_3Si-Sm-Si(OR)_3$ または $XSi(OR)_3$ (式中、 R は OR が加水分解可能になるような基 (例えば、メチル基、エチル基等) であり、 X は有機物と反応する官能基 (例えば、メルカプトアルキル基、アミノアルキル基、ビニル基、エポキシ基、グリシドキシアルキル基、ベンゾチアゾリル基、 N, N -ジメチルカルバモイル

基等)であり、 m は $0 < m \leq 9$ を満たす整数である)で表される化合物が挙げられ、具体的には、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-メチルジメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリロイルモノスルフィドなどが挙げられる。

本発明においては、かかるカップリング剤は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、その配合量は、前記シリカおよびその他の無機充填材の総量に対して、1重量%~50重量%の範囲で選ばれることが好ましい。この配合量が50重量%を超えるとその量の割りには効果の向上がみられず、むしろ経済的に不利となる。配合効果および経済性を考慮すると、このカップリング剤のより好ましい含有量は、2重量%~40重量%、特に好ましくは5重量%~30重量%の範囲である。

本発明の弾性体組成物は、上記した所定の炭素繊維を少量とカーボンブラックとを配合することによって、他の物性を大きく変化することなく、また、成型加工性も損なうことなく、補強性を十分維持しつつ熱伝導性、電気伝導性などの特性の大幅な向上が可能となるために、電気電子部品、タイヤ、ベルト、その他各種製品に幅広く使用することが可能である。なお、本発明の弾性体組成物には、上記した補強性充填材の他、ゴム業界で一般に使用されている添加剤、例えば、加硫剤、加硫促進剤、架橋剤、老化防止剤、軟化剤等の通常のゴム用添加剤を、

適宜使用することが可能である。

本発明の弾性体組成物の混合、成型などの手法としては、通常の各種組成物の混合、成型に使用される公知の手法を用いることができ、特に制限はない。

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。

1. 炭素繊維としてカーボンナノチューブを用いた例

(実施例1、2および比較例1～3)

下記の第1表に示す配合内容にて、ゴム材料としての天然ゴムと、各種添加剤とを混合し、以下に示す混練り条件およびシート作製条件に従い、加硫ゴム組成物のシートを作製した。なお、下記の第1表中の配合量は全て重量部を表す。

第1表

	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3	実施例2
天然ゴム	100	100	100	100	100
カーボンナノチューブ ¹⁾	0	5	0	0	5
カーボンブラック ²⁾	50	45	45	45	40
アルミナ ³⁾	0	0	45	5	5
アロマオイル	10	10	10	10	10
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1
加硫促進剤 ⁵⁾	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

1) 米国MTR (マテリアルズテクノロジーズリサーチ) 社製、多層カーボンナノチューブ (closed)、チューブ径7～12nm、チューブ長0.5～10μm、チューブ層5～50層、ARC放電法にて作製

2) HAF級カーボンブラック

3) 昭和電工 (株) 製、商標: AS-10

4) N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン

5) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジル・スルフェンアミド

混練り条件

ラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて、NRを70℃にて50rpm

mで3分間素練りした後、上記の第1表中に示す、加硫促進剤および硫黄を除く各添加剤を投入して、70℃にて30rpmで更に混合した。得られた混合物を取り出して、冷却、秤量した後、残りの加硫促進剤および硫黄を投入し、ブラベンドーを用いて、50℃にて30rpmで再度混合した。

シート作製条件

混練りした混合物を高温プレスを用いて150℃×15分にて加硫して、1mm厚の加硫ゴムシートを作製した。

物性評価

得られた各組成物のシートについて、JIS A硬度、破断強度、破断伸びおよび熱伝導率の夫々につき評価を行った。JIS A硬度についてはJIS K 6253-1997に準拠し、破断強度および破断伸びについてはJIS K 6251-1997に準拠して測定し、さらに熱伝導率については、京都電子(株)製 迅速熱伝導率計QTM-500を用いて測定した。その結果を、下記の第2表中に示す。

第2表

	比較例1	実施例1	比較例2	比較例3	実施例2
硬度(JIS A)	67	66	72	67	67
破断強度(MPa)	31	30	29	27	30
破断伸び(%)	>500	>500	350	>500	>500
熱伝導率(W/m・K)	0.27	0.40	0.28	0.27	0.42

上記第2表の結果から明らかなように、約1.7体積%のカーボンナノチューブを含有する実施例1の弾性体組成物においては、カーボンブラックのみを用いた比較例1に比べ、破壊物性や硬度に悪影響を与えることなく、熱伝導率が大幅に改良されているが、カーボンナノチューブを配合する代わりに、従来熱伝導性を上げるために用いているアルミナを配合した比較例2においては、その配合量が9倍であっても、熱伝導率が改良効果はあまりないことが判る。また、実施例2と比較例3から、カーボンブラックの一部をアルミナで置き換えた系においても同様の効果があることが判る。

(実施例3、4および比較例4～6)

下記の第3表に示す配合内容にてゴム材料としてスチレンブタジエン共重合体

ゴム（SBR）を用い、上記と同様の実験及び、評価を行なった。結果を第4表に示す。

第3表

	比較例4	実施例3	比較例5	比較例6	実施例4
SBR ⁶⁾	100	100	100	100	100
カーボンナノチューブ ¹⁾	0	6.25	0	0	6.25
カーボンブラック ²⁾	35.00	28.75	28.75	28.75	22.50
シリカ ⁷⁾	15	15	15	15	15
アルミナ ³⁾	0	0	43.75	6.25	6.25
シランカップリング剤 ⁸⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アロマオイル	10	10	10	10	10
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1
加硫促進剤 ⁹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤 ¹⁰⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤 ¹¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

1) 米国MTR（マテリアルズテクノロジーズリサーチ）社製、多層カーボンナノチューブ（closed）、チューブ径7～12nm、チューブ長0.5～10μm、チューブ層5～50層、ARC放電法にて作製

2) HAF級カーボンブラック

3) 昭和電工（株）製、商標：AS-10

4) N-（1，3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン

6) ジエイエスアール（株）製、商標：1500

7) 日本シリカ工業（株）製、商標：ニブシルAQ

8) デグサ社製、商標：Si6

9) ジフェニルグアニジン

10) N-t-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

11) ジベンゾチアジルスルフィド

第4表

	比較例4	実施例3	比較例5	比較例6	実施例4
硬度(JIS A)	66	66	73	65	65
破断強度(MPa)	21	20	12	14	21
破断伸び(%)	>400	400	260	>400	>400
熱伝導率(W/m・K)	0.32	0.50	0.35	0.33	0.50

上記第4表から明らかなように、ゴム種や充填剤を変えても同様の効果が得られることが判る。

2. 炭素繊維として気相成長炭素繊維を用いた例

(実施例5、6および比較例7～9)

下記の第5表に示す配合内容にて、ゴム材料としての天然ゴムと、各種添加剤とを混合し、以下に示す混練り条件およびシート作製条件に従い加硫ゴム組成物のシートを作製した。なお、下記の第5表中の配合量は全て重量部を表す。

第5表

	比較例7	実施例5	比較例8	比較例9	実施例6
天然ゴム	100	100	100	100	100
気相成長炭素繊維 ¹²⁾	0	6.25	0	0	6.25
カーボンブラック ²⁾	50	43.75	43.75	43.75	37.50
アルミナ ³⁾	0	0	43.75	6.25	6.25
アロマオイル	10	10	10	10	10
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1
加硫促進剤 ⁵⁾	1	1	1	1	1
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

2) H A F 級カーボンブラック

3) 昭和電工(株)製、商標: A S - 1 0

4) N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - P - フェニレンジアミン

5) N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジル・スルフェンアミド

12) 昭和電工(株)製、気相法炭素繊維(V G C F (商標)) (繊維径 0 . 1 5 μ m、繊維長 1 0 ~ 2 0 μ m)

上記と同様の混練り条件およびシート作製条件にて、上記第5表に従い各実施例および比較例の加硫ゴムシートを作製し、上記と同様にして物性評価を行った。

その結果を、下記の第 6 表中に示す。

第 6 表

	比較例 7	実施例 5	比較例 8	比較例 9	実施例 6
硬度 (JIS A)	67	67	73	67	66
破断強度 (MPa)	33	38	25	31	33
破断伸び (%)	>500	>500	370	>500	>500
熱伝導率 (W/m・K)	0.280	0.420	0.3	0.28	0.43

上記第 6 表の結果から明らかなように、約 2.1 体積 % の気相成長炭素繊維を含有する実施例 5 の弾性体組成物においては、カーボンブラックのみを用いた比較例 7 に比べ、破壊物性や硬度に悪影響を与えることなく、熱伝導率が大幅に改良されているが、気相成長炭素繊維を配合する代わりに従来熱伝導性を上げるために用いているアルミナを配合した比較例 8 においては、その配合量を気相成長炭素繊維の 7 倍にしても熱伝導率の改良効果は些少であるにもかかわらず、その他の物性に影響を与えている。また、実施例 6 と比較例 9 から、カーボンブラックの一部をアルミナで置き換えた系においても同様の効果があることが判る。

(実施例 7、8 および比較例 10～12)

下記の第 7 表に示す配合内容にてゴム材料としてスチレンブタジエン共重合体ゴム (SBR) を用い、上記と同様の実験及び、評価を行なった。結果を第 8 表に示す。

第 7 表

	比較例10	実施例7	比較例11	比較例12	実施例8
SBR ⁶⁾	100	100	100	100	100
気相成長炭素繊維 ¹²⁾	0	6.25	0	0	6.25
カーボンブラック ²⁾	35.00	28.75	28.75	28.75	22.50
シリカ ⁷⁾	15	15	15	15	15
アルミナ ³⁾	0	0	43.75	6.25	6.25
シランカップリング剤 ⁸⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
アロマオイル	10	10	10	10	10
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 ⁴⁾	1	1	1	1	1
加硫促進剤 ⁹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加硫促進剤 ¹⁰⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
加硫促進剤 ¹¹⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

2) H A F 級カーボンブラック

3) 昭和電工(株)製、商標: A S - 1 0

4) N - (1 , 3 - ジメチルブチル) - N ' - フェニル - P - フェニレンジアミン

6) ジェイエスアール株式会社製、商標: 1 5 0 0

7) 日本シリカ工業株式会社製、商標: ニブシル A Q

8) デグサ社製、商標: S i 6

9) ジフェニルグアニジン

10) N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

11) ジベンゾチアジルスルフィド

12) 昭和電工(株)製、気相法炭素繊維(V G C F (商標)) (繊維径 0 . 1 5 μ m、繊維長 1 0 ~ 2 0 μ m)

第 8 表

	比較例10	実施例7	比較例11	比較例12	実施例8
硬度(JIS A)	66	65	73	66	64
破断強度(MPa)	22	20	14	19	22
破断伸び(%)	>400	>400	280	>400	>400
熱伝導率(W/m・K)	0.330	0.510	0.36	0.34	0.52

上記第 8 表の結果から明らかなように、ゴム種や充填剤を変えても、同様の効果が得られることが判る。

産業上の利用可能性

以上説明してきたように、本発明の弾性体組成物によれば、特定形状の炭素原子からなる構造体を充填材として用いることにより、少量の添加であっても、硬度や破壊物性等の他の諸物性を大きく変化させることなく、また、成型加工性を損なうこともなく、熱伝導性や熱抵抗、電気伝導性などの特性の大幅な向上効果を得ることができる。従って、本発明の弾性体組成物は、電気電子部品、タイヤ、ベルト、その他各種製品に幅広く使用することができる。特に、大型の物品や、厚い物品などを加硫する必要がある場合、物品内部での加硫のばらつきを抑えることができ、均質な物品を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 弾性材料と充填材とを含んでなり、該充填材として少なくとも、長さ0.1～50 μm 、直径0.002～0.5 μm の炭素繊維とカーボンブラックが配合されていることを特徴とする弾性体組成物。
2. 前記炭素繊維の配合量が、弾性体組成物全体の0.001～20体積％である請求項1記載の弾性体組成物。
3. 前記カーボンブラックの配合量が弾性体組成物全体の1～40体積％である請求項1記載の弾性体組成物。
4. 前記弾性材料が加硫可能なゴムを含む請求項1記載の弾性体組成物。
5. J I S A硬度が30～90である請求項4記載の弾性体組成物。
6. 前記炭素繊維が、長さ0.1～30 μm 、直径2～60 nmの中空繊維である請求項1記載の弾性体組成物。
7. 前記炭素繊維が、気相成長法で製造されてなる、長さ1～50 μm 、直径0.05～0.5 μm の繊維である請求項1記載の弾性体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L21/00, C08K3/04, 7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L7/00-101/00, C08K3/04, 7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-287151 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 November, 1989 (17.11.89), Claims (Family: none)	1-7
X	JP 1-289843 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 November, 1989 (21.11.89), Claims (Family: none)	1-7
X	JP 6-122785 A (Nikkiso Co., Ltd.), 06 May, 1994 (06.05.94), Claims (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2002 (06.11.02)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2002 (19.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90/12842 A1 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 01 November, 1990 (01.11.90), & JP 2-276839 A	1-7
Y	JP 8-127674 A (Nikkiso Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claims (Family: none)	1-7
Y	JP 2-302452 A (Bando Chemical Industries Ltd.), 14 December, 1990 (14.12.90), Claims (Family: none)	1-7
Y	JP 2-228340 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 September, 1990 (11.09.90), Claims (Family: none)	1-7
Y	JP 2-212370 A (Nikkiso Co., Ltd.), 23 August, 1990 (23.08.90), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L21/00, C08K3/04, 7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C08L7/00-101/00, C08K3/04, 7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 1-287151 A (旭化成工業株式会社) 1989. 11. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 1-289843 A (旭化成工業株式会社) 1989. 11. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 6-122785 A (日機装株式会社) 1994. 05. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X	WO 90/12842 A1 (日本合成ゴム株式会社) 1990. 11. 01 & JP 2-276839 A	1-7
Y	JP 8-127674 A (日機装株式会社) 1996. 05. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 11. 02

国際調査報告の発送日

19.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子



4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2-302452 A (バンドー化学株式会社) 1990. 12. 14, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2-228340 A (旭化成工業株式会社) 1990. 09. 11, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2-212370 A (日機装株式会社) 1990. 08. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7